

酸化イットリウム結晶の光学的性質

著者	二唐 裕
号	147
発行年	1968
URL	http://hdl.handle.net/10097/23312

氏名・（本籍）	に ^{がら} 二 唐 ^{ゆたか} 裕
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 1 4 7 号
学位授与年月日	昭和 4 3 年 3 月 2 6 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）物理学専攻
学 位 論 文 題 目	酸化イットリウム結晶の光学的性質
論 文 審 査 委 員	（主査） 教 授 桜 井 武 麿 教 授 縄 田 滋 則 教 授 上 田 正 康

論 文 目 次

第 1 章	緒 論
第 2 章	太陽炉による酸化イットリウム結晶の製造
第 3 章	紫外，可視，近赤外領域における光学常数
第 4 章	遠赤外領域における格子振動スペクトルと光学常数
第 5 章	近赤外領域における結合格子振動スペクトル
第 6 章	結 論

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

酸化イットリウム (Y_2O_3) は融点 (2410°C) が高く、溶融して純粋な結晶を作ることが困難で、そのため光学の性質に関する研究は極めてその数が少ない。この結晶は等軸晶系の Bixbyite 型構造^D を有しているが、この構造に属する結晶のほとんどすべてについて光学測定があまりなされていないことから、この結晶について研究することは大きな意義があるものと考えられる。

現在までに酸化イットリウムの光学の性質について報告されているものは、McDevittとDavidsonによるものおよびLefeverとWickersheimによるもの以外あまり見受けられない。McDevittとDavidson²⁾の研究は粉末試料を用いたもので遠赤外領域で格子振動スペクトルをえているが、結晶による反射スペクトルの測定がえられていないため、格子振動の常数が与えられていない。Lefever³⁾は炎融法によって酸化イットリウムの結晶を作り、Wickersheim^{4), 5)}と共にこの結晶が近赤外から紫外部にわたって透明であることを報告しているが、その他の光学の性質については測定がなされていない。

そこで今回著者は東北大学科学計測研究所の大型太陽炉⁶⁾を用いて、純粋な酸化イットリウム結晶を作り、波長 0.2 μ の紫外部から 1000 μ の遠赤外部にわたって光学常数を測定し、その光学の性質を調べてみることにした。

第2章 太陽炉による酸化イットリウム結晶の製造

酸化イットリウム結晶を作るには粉末試料を加圧成型し、これを太陽炉の焦点位置に立て、その上部だけを溶融した。これまでの炎融法によって作った結晶は、結晶成長の間に水素が混入し O-H の吸収帯が見られたが、太陽炉で溶融したものでは、それがなければならず、坩堝を用いないのでそれによる汚染がない。

原料としては 99.9% から 99.999% までのものを用いた。99.9% で作ったものは稀土類不純物と見られる吸収があらわれたが、99.999% で作ったものでは不純物によると思われる吸収は見出されず、極めて純粋な試料がえられた。また X 線解析の結果、結晶の各部はよい単結晶を形成していることがわかった。これらの結晶を光学研磨して試料とした。

第3章 紫外、可視、近赤外領域における光学常数

酸化イットリウム結晶は 0.25 μ から 9 μ にわたる紫外、可視、近赤外の領域でよく光を透過する。0.2 μ から 15 μ にわたる屈折率を測定するため 3 種の方法をとった。可視および紫外部では偏光角を測定する方法を用い、このため反射による偏光角測定装置を作って用いた。

近赤外領域では、結晶を厚さ約 0.1 mm の平行平面に研磨した試料をゲルマニウムの平面板ではさんでフーブリー・ペロー エタロンとし、等色次数干渉縞を観測して屈折率を求めた。

またD線に対する屈折率を正確に求めるため、楔形の試料をファブリー・ペロー エタロンに挿入する干渉による新しい方法を考案して用いた。

屈折率はD線に対して 1.935 ± 0.005 で、誤差の範囲内で次の分散式によってよく表わされる。

$$n^2 = 1 + \frac{1.34 \times 10^{10}}{(7.21 \times 10^4)^2 - \nu^2} + \frac{7.48 \times 10^5}{(4.36 \times 10^2)^2 - \nu^2} \quad (1)$$

この式の常数から、紫外部における吸収の中心は $7.21 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 即ち 8.9 eV にあることがわかる。この吸収は $0 \rightarrow 2p^6$ から $Y^{+4}d$ および $5s$ への電荷移動によるものと解釈するのが最も妥当であろう。一方赤外部の吸収は 436 cm^{-1} にあるが、これは実は格子振動による多くの吸収によるものを一つで代表した形で、これについては第4章でくわしく取り扱うことにする。

この領域における透過率から紫外部および赤外部の吸収係数が測定されたが、紫外部においては 0.25μ から強い吸収が始まり分散式と一致しない。この事実は $7.21 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ を中心とする吸収が、これに相当する幅をもっていることを意味し、エネルギー帯がかなりの幅をもっていることの外にエキシトンによる影響も加わっているという見方もできる。

第4章 遠赤外領域における格子振動と光学常数

15μ 以上の遠赤外領域における光学的性質を調べるため、熔融結晶を研磨して反射スペクトルを測定したところ、 $585, 475, 430, 390, 340, 310 \text{ cm}^{-1}$ に格子振動による強い残留線があらわれた。このような格子振動領域の光学常数をえるには、従来異なった入射角で2種の偏光に対する残留線の比較^{7, 8)}などから求められてきたが、いずれもあまり良い精度がえられない。ところが、酸化イットリウムは極めて細かい微結晶の粉末として与えられ、しかもX線解析の結果、微結晶と熔融結晶とでは全く同じ構造をもっていることが確かめられたので、試料を混入したポリエチレンの薄膜を作ってその透過率を測定し、これと残留線の結果とから光学常数 n と k 、あるいは $n^2 - k^2$ と $2nk$ を求めることにした。また厚いポリエチレン膜に対する透過率の測定から、残留線に対応する強い吸収線以外に $605, 585, 515, 490, 445, 244, 185, 175 \text{ cm}^{-1}$ に吸収のあることがわかった。

このようにして得られた $n^2 - k^2$ から残留線のおおのについて固有振動数 ν_j 、振動の強度 A_j 、減衰係数 g_j が求められ、第1表のような値となった。前に与えた第1式の右辺第3項を書き改め

$$n^2 - k^2 = 1 + \frac{1.34 \times 10^{10}}{(7.21 \times 10^4)^2 - \nu^2} + \sum_j \frac{A_j (\nu_j^2 - \nu^2)}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + g_j^2 \nu^2} \quad (2)$$

とし、第1表の値をとると、格子振動領域の $n^2 - k^2$ をよく表わすばかりでなく近赤外から可視領

第 1 表

j	$A_j (\text{cm}^{-2})$	$\nu_j (\text{cm}^{-1})$	$g_j (\text{cm}^{-1})$	j	$A_j (\text{cm}^{-2})$	$\nu_j (\text{cm}^{-1})$	$g_j (\text{cm}^{-1})$
1	1.32×10^4	563	6.0	4	37.2×10^4	386	2.0
2	1.02×10^4	462	7.0	5	16.2×10^4	348	1.6
3	4.27×10^4	416	1.0	6	15.7×10^4	314	1.5

域においてもよく実験結果と一致する。

格子振動領域以上の長波長では 1000μ まで認知しうる吸収線はない。この領域で測定した反射率は第2式でえられた値と極めてよい一致を示した。さらに誘電率を測定してみたところ 9.56 となり、これは第2式において $\nu = 0$ とした場合の $n^2 - k^2$ の値 9.55 とよい一致を示している。

第5章 近赤外領域における結合格子振動スペクトル

第3章に述べた光学常数の測定の際、近赤外領域で吸収が急激に増加する位置に微細構造の存在するように見受けられたので、これをさらにくわしく調べるため厚さ 0.13mm の薄い試料を作り、その吸収スペクトルを測定した。その結果、吸収端は 1280cm^{-1} に位置し、1068, 1047, 1013, 990, 954, 936, 890, 870, 830, 800, 749cm^{-1} に11個の吸収のあることが認められた。

これら11個の吸収線の振動数はすべて 534, 524, 477, 468, 414, 400, 350cm^{-1} の2倍あるいはそれら二つの和として与えられ、したがってこれらの振動数をもつフォノンが二つ結合したものと考えられる。これらのフォノンの振動数は第1表に示す固有振動の振動数と一致していない。これは、残留線が帯域中心での横型光学フォノンの振動数を示すのに対し、結合の場合には帯域端の振動数を示すことによるものと理解することができる。しかし光学測定からはフォノン分散曲線を与えることはできない。

Bixbyite 型構造は空間群の記号によれば T_h^1 となる⁹⁾ Tisza¹⁰⁾ は種々の構造に対する基準振動の数を知る方法を与えているが、この方法によると、この種の構造に対しては帯域の中心で三重に縮退した18個の光学活性基準振動が存在しうることになる。遠赤外領域で測定された吸収線はこれらに相当するものと考えられる。しかし、これらの線についてフォノン分散曲線を求めることは複雑な計算を必要とし、更に酸化イットリウム結晶の弾性常数が全然知られていない現在、極めて困難である。この種の計算は将来の重要な研究課題であろう。

第6章 結 論

以上、太陽炉によって純粋な酸化イットリウムの結晶を作り、紫外から遠赤外にわたる光学常数を測定し、これら全領域にわたって通用しうる分散式を決定するとともに、その吸収機構に関して考察を行なった。

これらの結果は、酸化イットリウムの光学的性質を示すのみならず、 Sc_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 など同じBixbyite型構造を有する結晶に対してもある程度適用しうるものであり、今後これらの物理的性質を研究するうえに役立つものと考えられる。

文 献

- 1) R.W.G.Wyckoff : Crystal Structures, Vol. 2, p.4. Interscience Publishers, New York (1964).
- 2) N.T.McDevitt and A.D.Davidson : J.Opt.Soc.Amer. 56 (1966) 636.
- 3) R.A.Lefever : Rev.Sci.Instrum. 33 (1962) 1470.
- 4) K.A.Wickersheim and R.A.Lefever : J.Opt.Soc.Amer. 51 (1961) 1147.
- 5) K.A.Wickersheim and R.A.Lefever : J.Electrochem.Soc. 111 (1964) 47.
- 6) T.Sakurai, O.Kamada, K.Shishido and K.Inagaki : Solar Energy 8 (1964) 117.
- 7) H.G.Häfele : Ann.Phys. 10 (1963) 321.
- 8) G.Heilmann : Z.Phys. 152 (1958) 368.
- 9) See Reference 1.
- 10) L.Tisza : Z.Phys. 82 (1933) 48.

論文審査結果の要旨

二唐裕の論文は、酸化イットリウム (Y_2O_3) の純粋な結晶を作り、その光学的性質を研究したもので、論文の内容は太陽炉による酸化イットリウム結晶の製造、紫外、可視、近赤外領域における光学常数、遠赤外領域における格子振動と光学常数、近赤外領域における結合格子振動スペクトルが主体となっている。

酸化イットリウムは融点 ($2410^{\circ}C$) が高く溶融が困難であるが、著者は太陽炉を用いて粉末試料を表面から溶融して結晶を作り、これが、炎融法に見られるような水素の混入がなく、極めて純粋な結晶であることを確認した。

これらの結晶は紫外、可視、近赤外領域において透明であって、著者はその屈折率を 0.2μ から、 15μ にわたって3種の方法を用いて測定しているが、そのうち干渉を用いる方法は新しく考案されたものである。測定結果から、分散は、電荷移動にともなう帯間遷移によるものと見られる極短紫外部の吸収と格子振動による遠赤外部の吸収によって支配されていることが明かにされた。また吸収係数の測定とその結果に対する論議もなされている。

15μ から 1000μ にわたる遠赤外領域では、溶融結晶の反射率の測定から数本の残留線が見出され、同じ結晶構造を有する微結晶粉末をポリエチレンに混入した試料の透過率の測定と組合せて光学常数が求められ、また格子振動の常数が決定された。これらの結果と紫外および可視部でえられた結果とから、紫外から遠赤外にわたる全領域で通用する分散式が導き出された。

さらに、近赤外部の吸収端に存在する多くの弱い吸収線について精密な測定がなされ、これらが2フォノン過程による結合格子振動スペクトルであることを明かにした。

さて、酸化イットリウムは等軸晶系の Bixbyite 型構造を有し、酸化スカンジウム、稀土類イットリア族の酸化物などかなり多数のものがこの構造を持っている。これはいずれも融点が極めて高く溶融して大きな結晶を作ることが困難で、そのため光学的性質についてはほとんど調べられていない。このような現状から見て、今回太陽炉によって酸化イットリウムの純粋な結晶が作られ、その光学常数が紫外から遠赤外の全領域にわたって与えられたことは大きな意義があり、その結果は同じ構造を有する多くの結晶についても或程度適用しうるもので、今後これらの物理的性質を研究する上に役立つものと考えられる。よって、二唐裕提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。